

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B29C 65/18	A1	 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/51422 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Oktober 1999 (14.10.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP (22) Internationales Anmeldedatum: 1. April 1999 (CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
 (30) Prioritätsdaten: 198 15 632.4 7. April 1998 (07.04.98) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausse MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRL DER WISSENSCHAFTEN E.V. [DE/DE]; Hofgart 2, D-80539 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STUKE, Michael [Auf der Lieth 36, D-37077 Göttingen (DE). LAP Markus [DE/DE]; Am Feuerschanzengraben 10, Göttingen (DE). MÜLLER, Kurt [DE/DE]; Brom 8, D-37077 Göttingen (DE). (74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Kopernikussi D-81679 München (DE). 	er US DERUN tenstras [DE/DE CZYN D-3708 nbeerwe	G see

- (54) Title: ADHESIVE-FREE POLYMER COMPONENT JOINTS FOR PRODUCING CLOSED MICRO- AND NANO-CHANNEL **STRUCTURES**
- (54) Bezeichnung: KLEBSTOFF-FREIE VERBINDUNGEN VON POLYMERBAUTEILEN ZUR ERZEUGUNG VON GESCHLOSSE-NEN MIKRO- UND NANOKANALSTRUKTUREN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing polymer components with hollow structures contained therein, e.g., in the form of closed micro- and/or nano-channels. According to the inventive method, no adhesives are used. The invention also relates to the polymer parts obtained using this method and to their use in detection procedures.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerbauteilen mit darin enthaltenen Hohlstrukturen, z.B. in Form von geschlossenen Mikro- oder/und Nanokanälen, bei dem keine Klebstoffe eingesetzt werden. Weiterhin betrifft die Erfindung die durch das Verfahren erhältlichen Polymerteile und deren Verwendung in Nachweisverfahren.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	•						
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/51422 PCT/EP99/02238 _

Klebstoff-freie Verbindungen von Polymerbauteilen zur Erzeugung von geschlossenen Mikro- und Nanokanalstrukturen

5

10

15

20

25

30

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerbauteilen mit darin enthaltenen Hohlstrukturen, z.B. in Form von geschlossenen Mikrooder/und Nanokanälen, bei dem keine Klebstoffe eingesetzt werden. Weiterhin betrifft die Erfindung die durch das Verfahren erhältlichen Polymerteile und deren Verwendung in Nachweisverfahren.

Polymerbauteile, z.B. Kunststoff-Biochips, die in ihrem Inneren geschlossene Hohlstrukturen enthalten, wurden bisher durch ein Verfahren hergestellt, bei dem eine Kunststoffdeckschicht auf ein Vertiefungen enthaltenes Kunststoffsubstrat mit einem Klebstoff, z.B. mit einem UV-härtbaren Klebstoff, aufgeklebt wurde. Die Verwendung des Klebstoffs führte jedoch zu erheblichen Nachteilen. So wanderte der Klebstoff bei Auftrag einer zu großen Menge aufgrund von Kapillarwechselwirkungen in die Kanäle und machte sie zumindest teilweise unpassierbar. Andererseits traten bei Verwendung von zu geringen Klebstoffmengen Totvolumina in direkter Nachbarschaft zu den Kanälen auf. Darüber hinaus war das Verfahren sehr umständlich, da unter einem Mikroskop gearbeitet werden mußte. Schließlich verschlechterten sich aufgrund der Anwesenheit des Klebstoffs auch die chemischen oder/und spektroskopischen Eigenschaften des Kunststoffbauteils.

Aus DE-A-40 22 793 ist es bekannt, mittels eines erhitzten Schweißstempels eine Polymerfolie auf eine Mulden enthaltende Polymerplatte zu schweißen, ohne die Polymerplatte oder die Polymerfolie vorher zu erwärmen. Durch den Druck des Schweißstempel entstehen punktförmig gerasterte Verbindungsnähte. Der Schweißstempel wird auf eine Temperatur

25

30

von 250 bis 300°C erhitzt (Spalte 4, Zeilen 63-65), so daß chemische Modifizierungen der Polymermaterialien in Verbindung mit einer evtl. Verringerung der Transparenz bzw. Erhöhung der Basisfluoreszenz auftreten können. Weiterhin entstehen in Nachbarschaft der Verbindungsnähte unerwünschte Totvolumina.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit darin, ein Verfahren zur Herstellung von mit Hohlstrukturen versehenen Kunststoff- bzw. Polymerbauteilen bereitzustellen, bei dem die zuvor genannten Nachteile des Standes der Technik mindestens teilweise vermieden werden.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Polymerbauteilen umfassend die Schritte:

- 15 (a) Bereitstellen eines Polymersubstrats, das auf zumindest einer Oberfläche Vertiefungen aufweist,
 - (b) Aufbringen einer Polymerabdeckung auf eine Vertiefungen aufweisende Oberfläche des Substrats,
- (c) Aufheizen des Substrats mit der darauf befindlichen Abdeckung auf eine Temperatur, die mindestens so hoch wie die Glasübergangstemperatur des Substrats oder/und der Abdeckung ist, und
 - (d) Abkühlen.

Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Bereitstellung eines Polymersubstrats mit offenen Vertiefungen auf einer Oberfläche. Auf diese Oberfläche wird eine Abdeckung aufgebracht, um auf diese Weise ein Polymerbauteil mit nach oben hin geschlossenen Hohlstrukturen herzustellen. Die hierfür verwendeten Polymersubstrate und Polymerabdeckungen werden aus in der Masse verarbeitbaren thermoplastischen Kunststoffen, vorzugsweise aus Acrylpolymeren, Polycarbonaten, Polystyrolen sowie Copolymeren und Gemischen davon ausgewählt. Vorzugsweise werden Polymersubstrat und Polymerabdeckung aus Acrylpolymeren, wie etwa

10

15

20

25

30

Polyacylat-, Polymethacrylat und insbesondere Poly(methylmethacrylat)polymeren oder Polycarbonaten ausgewählt.

Das Polymersubstrat weist zumindest auf einer Oberfläche Vertiefungen auf. Diese Vertiefungen haben vorzugsweise eine Breite oder/und Tiefe im Bereich von 10 nm bis 2 mm, besonders bevorzugt von 100 nm bis 1 mm und am meisten bevorzugt 1 μ m bis 500 μ m. Die Vertiefungen umfassen vorzugsweise Strukturen in Form von Kanälen.

Auf dieses Substrat wird durch das erfindungsgemäße Verfahren eine Polymerabdeckung, beispielsweise in Form einer Polymerfolie, ohne Verwendung von Klebstoffen auflaminiert. Dabei werden Substrat und Abdeckung vorzugsweise aus gleichartigen, insbesondere aus denselben Polymermaterialien ausgewählt. Weiterhin bevorzugt ist, daß zumindest die Abdeckung und insbesondere sowohl die Abdeckung als auch das Substrat aus optisch transparenten, d.h. im Bereich des visuellen oder/und UV-Lichts transparenten Materialien bestehen.

Zur Herstellung des Substrats mit einer Vertiefungen aufweisenden Oberfläche kann zunächst eine Kontaktmaske erzeugt werden und zwar indem man in eine Siliciummembran unter einer Chlorgasatmosphäre die gewünschten Mikrostrukturen mit einem Laser einätzt. Diese Kontaktmaske wird dann auf das Kunststoffsubstrat aufgelegt, und mit Laserlicht, z.B. mit einem UV-Vakuumlaser, bestrahlt, wobei die gewünschten Kanäle in den Kunststoff durch Ablation eingefräst werden. Die Einfrästiefe kann exakt mit dem Laser eingestellt werden und beträgt beispielsweise 100 nm pro Belichtungsvorgang. Die auf diese Weise erhaltenen Kanäle haben eine sehr glatte Oberfläche. Nach Entfernen der Maske erhält man dann das für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbare Polymersubstrat. Alternativ können die mit offenen Mikrostrukturen versehenen Substrate auch aus einer Masterform, z.B. durch Spritzguß, hergestellt werden.

WO 99/51422 PCT/EP99/02238 --

- 4 -

Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Aufbringen einer Polymerabdeckung auf eine oder mehrere Vertiefungen aufweisende Oberflächen des Substrats. Hierzu werden die Oberfläche der Polymerabdeckung, die beispielsweise auch eine Folie sein kann, und die Oberfläche des Substrats in sauberer und möglichst glatter Form bereitgestellt. Dann wird vorzugsweise die Abdeckung auf dem Substrat positioniert und beide Teile zusammengepreßt, wobei der Anpressdruck vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 1000 kg/cm², z.B. 0,2-20 kg/cm², liegt.

Dann werden gemäß Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens das Substrat mit der darauf befindlichen Abdeckung auf eine Temperatur aufgeheizt, die mindestens so hoch wie die Glasübergangstemperatur des Substrats oder/und der Abdeckung ist. Das Aufheizen erfolgt vorzugsweise in einem regelbaren Ofen langsam von der Ausgangstemperatur, z.B. Raumtemperatur, auf einen Wert knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur eines der Polymeren. Die Glasübergangstemperatur ist von der Aufheizrate abhängig und kann vom Fachmann ohne weiteres durch einfache Versuche für unterschiedliche Materialien bestimmt werden. Vorzugsweise liegt die Aufheizdauer im Bereich von 0,5 bis 3 h, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1,5 h. Die Aufheiztemperatur liegt vorzugsweise in einem Bereich zwischen Glasübergangstemperatur und einer Temperatur, die 5°C über der Glasübergangstemperatur liegt. Besonders bevorzugt liegt die Aufheiztemperatur in einem Bereich zwischen 0,5 und 3°C über der Glasübergangstemperatur.

25

30

5

10

15

20

Nach Erreichen der Aufheiztemperatur werden das Substrat und die darauf befindliche Abdeckung vorzugsweise für eine bestimmte Zeitdauer im Bereich der Aufheiztemperatur gehalten. Diese Zeitdauer beträgt vorzugsweise mindestens 15 min, besonders bevorzugt mindestens 30 min, beispielsweise 40 bis 45 min. Die Höhe der Haltetemperatur ist vorzugsweise ± 3°C bezüglich der Aufheiztemperatur.

Schritt (d) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Abkühlen. Vorzugsweise wird das Abkühlen bis herunter auf ca. 40°C langsam durchgeführt. Die Dauer des Abkühlens beträgt im allgemeinen mindestens 1 h, besonders bevorzugt mindestens 2 h und am meisten bevorzugt bis zu 3,5 h. Alternativ kann das Abkühlen auch innerhalb weniger Sekunden, z.B. bis zu 30 sec, erfolgen. Nach dem Abkühlen kann das fertige Polymerteil entnommen werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren gelingt eine Klebstoff-freie Verbindung zwischen Polymerabdeckungen, vorzugsweise in Form von transparenten Folien, und strukturierten, vorzugsweise transparenten Polymersubstratplatten. Diese Verbindung ist mechanisch und chemisch stabil. Das Verfahren ist mit relativ geringen Temperaturen in der Nähe der Glasübergangstemperatur, vorzugsweise knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur durchführbar. Es entstehen keine Reaktionsprodukte, so daß das Verfahren extrem sauber und biokompatibel ist. Insbesondere werden keine verringerte Transparenz und keine erhöhte Fluoreszenz bei dem auf diese Weise erhältlichen Bauteil gemessen. Bei Verwendung von gleichartigen Abdeckungs- und Substratmaterialien entsteht ein Bauteil, welches nur aus einem einzigen Material besteht, und gegenüber mehrkomponentigen Systemen über vorteilhafte optische und elektrische Eigenschaften verfügt. Die optische Qualität ist so groß, so daß sogar einzelne Moleküle in Kanälen der Bauteile mit gutem Signal/Rauschverhältnis nachgewiesen werden können.

25

30

10

15

20

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Polymerbauteil mit darin enthaltenen Hohlstrukturen, welches durch das zuvor beschriebene Verfahren erhältlich ist. Dieses Polymerbauteil enthält vorzugsweise als Hohlstrukturen geschlossene, d.h. nach oben hin geschlossene Kanäle mit einer Breite oder/und Tiefe von 10 nm bis 2 mm und zeichnet sich gegenüber dem aus der Stand der Technik bekannten Polymerteilen dadurch aus, daß es im Inneren, insbesondere im Bereich der

10

15

20

25

30

٠.

Hohlstrukturen, im wesentlichen oder sogar vollständig frei von Klebstoffen und thermischen Reaktionsprodukten ist. Weiterhin zeichnet sich das erfindungsgemäße Polymerteil durch eine vollflächige Verbindung im Bereich der Kontaktflächen von Substrat und Aufdeckung auf, d.h. im Bereich der Hohlstrukturen sind keine Totvolumina vorhanden. Das erfindungsgemäße Polymerteil kann für Nachweisverfahren, insbesondere in optischen oder/und elektrischen Nachweisverfahren eingesetzt werden.

Weiterhin wird die Erfindung durch das nachfolgende Beispiel beschrieben.

Beispiel 1 Herstellung eines Poly(methylmethacrylat)-Bauteils

Eine PMMA-Folie wird auf eine mit Mikro- oder/und Nanokanalstrukturen versehene Oberfläche eines PMMA-Substratblocks positioniert. Die Oberflächen beider Teile sind sauber und glatt. Beide Teile werden zwischen zwei plane Glasplatten gelegt, welche dann in eine Presse gespannt werden. Der Anpressdruck in der Presse liegt im Bereich von 0,2 bis 20 kg/cm², z.B. 2 kg/cm². Die gesamte Einheit wird dann in einem regelbaren Temperofen langsam, vorzugsweise in einer Aufheizzeit von 0,5 bis 1,5 h auf einen Wert knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers erhitzt. Die Glasübergangstemperatur ist dabei von der Aufheizrate abhängig. Die optimale Fügetemperatur für die genannte Aufheizgeschwindigkeit beträgt 106 ± 0,5°C.

Anschließend wird die Einheit für eine Zeit von 40 bis 45 min bei einer Temperatur zwischen 104 °C und der optimalen Fügetemperatur gehalten. Dann erfolgt eine langsame Abkühlung, vorzugsweise ≤ 3,5 h. Nach der Abkühlung kann die fertige Struktur aus der Vorrichtung entnommen werden. Die Abkühlphase kann gegebenenfalls auch erheblich verringert werden bis in den Sekundenbereich.

Beispiel 2 Herstellung eines Polycarbonat-Bauteils

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode wurde ein Polycarbonatbauteil hergestellt. Dabei wurde gefunden, daß sich auch dieses Material zur Herstellung von Bauteilen mit geschlossenen Mikro- und Nanokanalstrukturen eignet.

Die Fügetemperatur lag im Bereich zwischen 150 und 160°C.

Ansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung von Polymeranteilen umfassend die Schritte:
 - (a) Bereitstellen eines Polymersubstrats, das auf zumindest einer Oberfläche Vertiefungen aufweist,
 - (b) Aufbringen einer Polymerabdeckung auf eine Vertiefungen aufweisende Oberfläche des Substrats,
 - (c) Aufheizen des Substrats mit der darauf befindlichen Abdeckung auf eine Temperatur, die mindestens so hoch wie die Glasübergangstemperatur des Substrats oder/und der Abdeckung ist, und
 - (d) Abkühlen.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Polymersubstrat und die Polymerabdeckung ausgewählt werden aus Acrylpolymeren, Polycarbonaten, Polystyrolen sowie Copolymeren und Gemischen davon.

20

25

30

5

10

- 3. Verfahren nach Anspruch 2,
 - dadurch gekennzeichnet,

daß das Polymersubstrat und die Polymerabdeckung ausgewählt werden aus Acrylpolymeren, insbesondere Polymethylmethacrylat-Polymeren oder Polymercarbonaten.

- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
 - dadurch gekennzeichnet,

daß das Substrat Vertiefungen mit einer Breite oder/und Tiefe im Bereich von 10 nm bis 2 mm aufweist.

PCT/EP99/02238 _

 Verfahren nach Anspruch 4,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß das Substrat Vertiefungen mit einer Breite oder/und Tiefe im Bereich von 100 nm bis 1 mm aufweist.

5

Verfahren nach Anspruch 5,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß das Substrat Vertiefungen mit einer Breite oder/und Tiefe im Bereich von 1 μm bis 500 μm aufweist.

10

 Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Substrat und Abdeckung aus gleichartigen Polymermaterialien ausgewählt werden.

15

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest die Abdeckung aus optisch transparenten Materialien ausgewählt wird.

20

 Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerabdeckung und das Substrat zusammengepresst werden.

- 10. Verfahren nach Anspruch 9,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der Anpressdruck im Bereich von 1 bis 1000 kg/cm² liegt.
- 30 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufheizdauer im Bereich von 0,5 bis 3 h liegt.

15

20

- 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufheiztemperatur maximal 5°C über der Glasübergangstemperatur liegt.
- 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat und die darauf befindliche Abdeckung für eine Zeitdauer von mindestens 15 min im Bereich der Aufheiztemperatur gehalten werden.
- 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat und die darauf befindliche Abdeckung für eine Zeitdauer von mindestens 30 min im Bereich der Aufheiztemperatur gehalten werden.
 - 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14,

 dadurch gekennzeichnet,

 daß die Haltetemperatur ± 3°C bezüglich der Aufheiztemperatur ist.
 - 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Abkühlen über eine Dauer von mindestens 1 h erfolgt.
 - 17. Verfahren nach Anspruch 16,dadurch gekennzeichnet,daß das Abkühlen über eine Dauer von mindestens 2 h erfolgt.
- 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Abkühlen über eine Dauer von bis zu 30 sec erfolgt.

- 19. Polymerbauteil mit darin enthaltenen Hohlstrukturen, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18.
- 20. Polymerbauteil nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlstrukturen geschlossene Kanäle mit einer Breite oder/und Tiefe von 10 nm bis 10 mm umfassen.
- 21. Polymerbauteil nach Anspruch 19 oder 20,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß es im Inneren frei von Klebstoffen ist.
- Verwendung von Polymerbauteilen nach einem der Ansprüche 19 bis
 im Nachweisverfahren, insbesondere in optischen oder/und
 elektrischen Nachweisverfahren.

Ir ational Application No PCT/EP 99/02238

,			-,
A. CLASS IPC 6	IFICATION OF SUBJECT MATTER B29C65/18		
According t	to International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum de IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification B29C G01N B41J	ion symbols)	
Documenta	ttion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are included in the fields	searched
Electronic d	data base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms us	sed)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.
X	WO 90 14940 A (BRACKETT JEFF ;BRACKETT SCOTT (US); BRACKETT SCOTT (US); BRACKETT) 13 December 1990 (1990-page 1 - page 5 page 14, line 15 - line 16	•	1-22
Х	ROBERTS M A ET AL: "UV LASER MAC POLYMER SUBSTRATES FOR THE DEVELO MICRODIAGNOSTIC SYSTEMS" ANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 69, no. 11, 1 June 1997 (199 pages 2035-2042, XP000696542 ISSN: 0003-2700 page 3, left-hand column, paragr	OPMENT OF 97-06-01),	1-22
		·	
X Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are liste	od in annex.
° Special ca	tegories of cited documents :	"T" later document published after the in	nternational filing date
consid "E" earlier o filling d	ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance document but published on or after the international late	or priority date and not in conflict wi cited to understand the principle or invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or can	ith the application but theory underlying the e claimed invention
which citation	nt which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	involve an inventive step when the "Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an document is combined with one or in	e claimed invention inventive step when the
other r "P" docume	neans ant published prior to the international filing date but	ments, such combination being obv in the art. "&" document member of the same pate	ious to a person skilled
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international s	
19	9 August 1999	26/08/1999	
Name and n	nailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Cordenier, J	

Ir ational Application No
PCT/EP 99/02238

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 770 871 A (HEWLETT PACKARD CO) 2 May 1997 (1997-05-02) column 17, line 4 - line 8 column 23, line 32 - line 33 figure 7	1-22
Y	US 3 997 386 A (KITA HIROAKI ET AL) 14 December 1976 (1976-12-14) the whole document	1-22
Υ .	US 5 589 860 A (UMEGAKI TAKASHI ET AL) 31 December 1996 (1996-12-31) abstract; examples	1-22
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 072 (M-1213), 21 February 1992 (1992-02-21) & JP 03 262645 A (SEIKO EPSON CORP), 22 November 1991 (1991-11-22) abstract; figures	1,4-6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 196 (M-1397), 16 April 1993 (1993-04-16) & JP 04 341833 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD), 27 November 1992 (1992-11-27) abstract	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 006, 31 July 1995 (1995-07-31) & JP 07 070335 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 14 March 1995 (1995-03-14) abstract	1
Α	US 4 315 050 A (ROURKE ROSEMARY) 9 February 1982 (1982-02-09) abstract; figures	1
A	US 5 500 459 A (BAEUERLE DIETER ET AL) 19 March 1996 (1996-03-19) abstract	1
A	US 5 156 710 A (SCHADT MARK J ET AL) 20 October 1992 (1992-10-20) column 9, line 7 - line 26	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 005, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 016244 A (CANON INC), 20 January 1998 (1998-01-20) abstract	1
	-/	

Ir :atlonal Application No
PCT/EP 99/02238

		PCT/EP 99/02238
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	US 5 882 465 A (MCREYNOLDS RICHARD J) 16 March 1999 (1999-03-16) column 4, line 39 - line 65	1
Α	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 009, 30 September 1996 (1996-09-30) & JP 08 118661 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 14 May 1996 (1996-05-14) abstract	1
A	WO 94 29400 A (PHARMACIA LKB BIOTECH ;OEHMAN OVE (SE)) 22 December 1994 (1994-12-22) abstract; figures	1
-		

Information on patent family members

PCT/EP 99/02238

Patent document cited in search report		Publication date		atent family nember(s)	Publication date
WO 9014940	Α	13-12-1990	US	4999069 A	12-03-1991
			ĀŤ	97364 T	15-12-1993
			CA	2056443 A	03-12-1990
			DE	69004690 D	23-12-1993
			DE	69004690 T	10-03-1994
			DK	474771 T	03-01-1994
					18-03-1992
			EP	0474771 A	
			ES	2047335 T	16-02-1994
			JP 	6508074 T	14-09-1994
EP 0770871	Α	02-05-1997	US	5641400 A	24-06-1997
US 3997386	Α	14-12-1976	JP	50151971 A	06-12-1975
		•	CH	578924 A	31-08-1976
			DE	2520457 A	04-12-1975
			FR	2272810 A	26-12-1975
			GB	1490437 A	02-11-1977
 US 5589860	 А	31-12-1996	DE	4428494 A	09-03-1995
00 3303000	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	31 12 1330	JP	7299907 A	14-11-1995
 JP 03262645	 А	22-11-1991	NONE		
JP 04341833	 А	27-11-1992	NONE		
JP 07070335	Α	14-03-1995	NONE		
 US 4315050	 A	09-02-1982	NONE		
US 5500459	 A			4221010 A	24-03-1994
03 3300439	А	19-03-1990	DE	4231810 A	
			EP	0589351 A	30-03-1994
			JP	6200059 A	19-07-1994
US 5156710	Α	20-10-1992	JP	1928706 C	12-05-1995
00 0100, 10	• •	20 10 1332	JP	5131604 A	28-05-1993
			JP	6061921 B	17-08-1994
			ÜS	5306741 A	26-04-1994
			US	5427848 A	27-06-1995
				5427040 A	27-00-1995
JP 10016244	A	20-01-1998	NONE		
US 5882465	Α	16-03-1999	NONE		
JP 08118661	A	14-05-1996	NONE		
WO 9429400	Α	22-12-1994	SE	501380 C	30-01-1995
			DE	69406020 D	06-11-1997
			DE	69406020 T	26-02-1998
			EP	0738306 A	23-10-1996
			ES	2109706 T	16-01-1998
			ĴΡ	9502795 T	18-03-1997
			SE	9302051 A	16-12-1994

Ir ationales Aktenzeichen PCT/EP 99/02238

			1017 [1 337	ULLIO
A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES B29C65/18			
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK		
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE			
Recherchie IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo B29C G01N B41J	pie)		
Recherchie	rle aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	oweit diese unter die rech	nerchierten Gebiete	fallen
	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und	d evtl. verwendete S	Suchbagriffa)
	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht komme	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 90 14940 A (BRACKETT JEFF ;BRAERNEST (US); BRACKETT SCOTT (US); BRACKETT) 13. Dezember 1990 (1990 Seite 1 - Seite 5 Seite 14, Zeile 15 - Zeile 16	· •		1-22
X	ROBERTS M A ET AL: "UV LASER MAC POLYMER SUBSTRATES FOR THE DEVELO MICRODIAGNOSTIC SYSTEMS" ANALYTICAL CHEMISTRY, Bd. 69, Nr. 11, 1. Juni 1997 (199 Seiten 2035-2042, XP000696542 ISSN: 0003-2700 Seite 3, linke Spalte, Absätze 3	OPMENT OF		1-22
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang f	Patentfamilie	
"A" Veröffel aber n "E" älteres i Anmel "L" Veröffer schein andere soll od ausgel "O" Veröffer eine 8 "P" Veröffel dem b	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhatt er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie "Ührt) ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht nitlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	oder dem Prioritätsc Anmeldung nicht ko Erfindung zugrundei Theorie angegeben "X" Veröffentlichung von kann allein aufgrunc erfinderischer Tätigk "Y" Veröffentlichung von kann nicht als auf er werden, wenn die V	datum veröffentlicht illidiert, sondern nur liegenden Prinzips o ist besonderer Bedeut d dieser Veröffentlich keit beruhend betrac besonderer Bedeut finderischer Tällgke eröffentlichung mit e dieser Kategorie in Vir einen Fachmann n Mitglied derselben f	ung; die beanspruchte Erfindung if beruhend betrachtet ihner oder mehreren anderen /erbindung gebracht wird und lahellegend ist Patentfamille ist
	9. August 1999	26/08/19		ing or on both of the
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentarrat, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (431-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Bevollmächtigter Be Cordeni 6		
	Fax: (+31-70) 340-3016	COLUEILLE	., u	

II atlonales Aktenzeichen
PCT/EP 99/02238

		PCT/EP. 9	99/02238
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	elieT nebner	Betr. Anspruch Nr.
Χ .	EP 0 770 871 A (HEWLETT PACKARD CO) 2. Mai 1997 (1997-05-02) Spalte 17, Zeile 4 - Zeile 8 Spalte 23, Zeile 32 - Zeile 33 Abbildung 7		1-22
Υ	US 3 997 386 A (KITA HIROAKI ET AL) 14. Dezember 1976 (1976-12-14) das ganze Dokument		1-22
Υ	US 5 589 860 A (UMEGAKI TAKASHI ET AL) 31. Dezember 1996 (1996-12-31) Zusammenfassung; Beispiele		1-22
Α	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 072 (M-1213), 21. Februar 1992 (1992-02-21) & JP 03 262645 A (SEIKO EPSON CORP), 22. November 1991 (1991-11-22) Zusammenfassung; Abbildungen		1,4-6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 196 (M-1397), 16. April 1993 (1993-04-16) & JP 04 341833 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD), 27. November 1992 (1992-11-27) Zusammenfassung		1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 006, 31. Juli 1995 (1995-07-31) & JP 07 070335 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 14. März 1995 (1995-03-14) Zusammenfassung		1
A	US 4 315 050 A (ROURKE ROSEMARY) 9. Februar 1982 (1982-02-09) Zusammenfassung; Abbildungen		1
A	US 5 500 459 A (BAEUERLE DIETER ET AL) 19. März 1996 (1996-03-19) Zusammenfassung		1
A	US 5 156 710 A (SCHADT MARK J ET AL) 20. Oktober 1992 (1992-10-20) Spalte 9, Zeile 7 - Zeile 26		1
A -	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 005, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 016244 A (CANON INC), 20. Januar 1998 (1998-01-20) Zusammenfassung		1
	-/		

PCT/EP 99/02238

		CT/EP 99	702238
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		-
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommende	n Teile	Betr. Anspruch Nr.
A,P	US 5 882 465 A (MCREYNOLDS RICHARD J) 16. März 1999 (1999-03-16) Spalte 4, Zeile 39 - Zeile 65	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1
Α	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 009, 30. September 1996 (1996-09-30) & JP 08 118661 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 14. Mai 1996 (1996-05-14) Zusammenfassung		1
A	WO 94 29400 A (PHARMACIA LKB BIOTEGH ;OEHMAN OVE (SE)) 22. Dezember 1994 (1994-12-22) Zusammenfassung; Abbildungen		1
			-

Angaben zu Veröffentlich....igen, die zur selben Patentfamilie gehören

Ir ationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/02238

	echerchenbericht tes Patentdokum	ent	Datum der Veröffentlichung		glied(er) der stentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO	9014940	Α	13-12-1990	US	4999069 A	12-03-1991 15-12-1993
				AT	97364 T	
				CA	2056443 A	03-12-1990
				DE	69004690 D	23-12-1993
				DΕ	69004690 T	10-03-1994
				DK	474771 T	03-01-1994
				EP	0474771 A	18-03-1992
				ES	2047335 T	16-02-1994
				JP	6508074 T	14-09-1994
EP	0770871	Α	02-05-1997	U\$	5641400 A	24-06-1997
US	3997386	Α	14-12-1976	JP	50151971 A	06-12-1975
			•	CH	578924 A	31-08-1976
				DE	2 52045 7 A	04-12-1975
				FR	2272810 A	26-12-1975
				GB	1490437 A	02-11-1977
us	5589860		31-12-1996	DE	4428494 A	09-03-1995
				JP	72 99907 A	14-11-1995
JP	03262645	Α	22-11-1991	KEIN		
JP	04341833	Α	27-11-1992	KEIN	E	
JP	07070335	Α	14-03-1995	KEIN	E 	
US	4315050	Α	09-02-1982	KEIN	E	
US	5500459	Α	19-03-1996	DE	4231810 A	24-03-1994
				EP	0589351 A	30-03-1994
				JP 	6200059 A	19 - 07-19 94
US	5156710	Α	20-10-1992	JP	1928706 C	12-05-1995
				JP	5131604 A	28-05-1993
				JP	60 6 1921 B	17-08-1994
				US	5306741 A	26-04-1994
				US	5427848 A	27-06-19 95
JP	10016244	Α	20-01-1998	KEIN	E	
US	5882465	Α	16-03-1999	KEIN	E	
JP	08118661	A	14-05-1996	KEIN	E	
WO	9429400	A	22-12-1994	SE	501380 C	30-01-1995
				DE	69406020 D	06-11-1997
				DE	69406020 T	26-02-1998
				EP	0738306 A	23-10-1996
				ES	2109706 T	16-01-1998
				JP	9502795 T	18-03-1997
				SE	9302051 A	16-12-1994